

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/14358

12.11.03

REC'D 05 DEC 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月19日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-368429
[ST. 10/C]: [JP2002-368429]

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

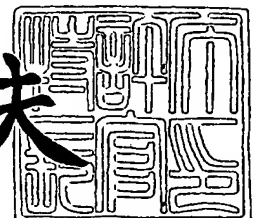
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3085878

【書類名】 特許願
【整理番号】 232-02627
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 41/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 王 瑞平

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 佐藤 宏司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 下條 善朗

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 関谷 忠

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【電話番号】 0298-61-3280

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電変換シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリイミド又はシリコーンゴムからなるマトリックスと、該マトリックス中に分散したキューブ型チタン酸ジルコン酸鉛単結晶粒子とからなり、該単結晶粒子の $[100]$ 面がシート面と平行に配向し、かつ該単結晶粒子がシート面の表裏を貫通していることを特徴とする圧電変換シート。

【請求項 2】 該単結晶粒子の割合が、シート中 $(50) \sim (90)$ 体積％であることを特徴とする請求項 1 に記載の圧電変換シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、チタン酸ジルコン酸鉛（以下、PZTとも言う）のキューブ型単結晶粒子を含有する圧電変換シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

圧電変換セラミックスは、機械的な入力を電氣的出力に変換する正圧電変換効果、及び電氣的入力を機械的出力に変換する逆圧電変換効果の 2 つの効果を有しており、その効果を利用したセンサ及びアクチュエータとして幅広い用途がある。

最近、圧電アクチュエータを航空機、自動車、鉄道車両の振動制御や土木建築物の免振用に利用しようとする機運が高まっており、高変位で高出力のアクチュエータ材料への期待が高まっている。現在汎用されている圧電変換セラミックスのほとんどはペロブスカイト化合物の PZT を主成分としたものであるが、実用できる電気歪み $(\Delta L/L)$ は 0.1 % 程度で、高変位で高出力用のアクチュエータとして利用するには不十分である。

【0003】

最近、圧電変換材料を単結晶化し、ドメイン操作によって圧電変換特性の向上を図ろうとする研究が活発化している。例えば、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})$

$\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 系ペロブスカイト固溶体は単結晶化が可能であり、その菱面体構造を有する単結晶を $[100]$ 方向に分極することによって $[100]$ 方向に 1% 以上の変位量が得られことが明らかにされ、大きな注目を集めた[S. Park, and T. R. Shrout, J. Appl. Phys. 82 (1997) p1804 (非特許文献 1)]。

一方、PZTを薄膜化し、強誘電体メモリやマイクロアクチュエータとして応用しようとする研究も盛んに行なわれており、 $[100]$ 方向に配向化させたPZT薄膜が $[111]$ 方向に配向させたものよりも高い $\Delta L/L$ を示すことが見出されている[T. Iijima, T. Abe, and N. Sanada, Proceedings of The 9th US-Japan Seminar on Dielectric & Piezoelectric Ceramics, 1999, p215 (非特許文献 2)]。これらは、エンジニアードドメイン (Engineered domain) 法と呼ばれる手法による単結晶に対するドメイン操作であり、最近の圧電特性向上のためのキーテクノロジーとなっている。もし、PZTが単結晶化できれば、エンジニアードドメイン法を適用してセラミックスよりもさらに大きな電気歪みを得られる可能性がある。しかし、残念ながら、実用できるような大きなPZTの単結晶粒子を得たという成功例はまだない。酸化鉛フラックス法という技術が多くの鉛含有材料の単結晶化に対して有効であるが、PZTに関しては、大きさが $100\mu\text{m}$ 前後の単結晶粒子が得られるに過ぎない。しかし、PZT単結晶がこのように小さな単結晶粒子であるとしても、それらを特定方向に揃えて並べる技術があれば、単結晶としての扱いが可能である。

【0004】

この単結晶粒子の配向化技術については、すでに本発明者のうちの一人によって検討されている[関谷 忠、第一回「知的材料・構造システム」シンポジウム講演集、1999、p65 (非特許文献 3)]。これは、酸化鉛フラックス法によって得られるPZT単結晶粒子は、 $100\mu\text{m}$ 前後の粒径に比較的良く揃ったキューブ型の形状をなすという特徴を利用したもので、液状ポリスチレン樹脂とPZT単結晶粒子を混合したものをガラス基板上でローラー圧延し、シート化するという方法である。これによって、コンポジットシート内のPZT単結晶粒子の多くが $\{100\}$ 面をシート面に平行にしてに並ぶという結果が生ずる。しかし、この場合に得られたシートは、PZT単結晶粒子の性質よりも、高分子の導電性が高

かったため、PZT単結晶粒子の強誘電的性質が現れなかった結果となった。このシートが強誘電体・圧電体として機能するためには、高分子マトリックスの絶縁性をPZT単結晶粒子と比較して十分高める必要があり、今後の課題として残されていた。

【0005】**【非特許文献1】**

J. Appl. Phys. 82 (1997) p1804

【非特許文献2】

Proceedings of The 9th US-Japan Seminar on Dielectric & Piezoelectric Ceramics, 1999, p215

【非特許文献3】

第一回「知的材料・構造システム」シンポジウム講演集、1999、p65

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、キューブ型チタン酸ジルコン酸鉛単結晶粒子を用いた圧電変換効率の高められた圧電変換シートを提供することをその課題とする。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示す圧電変換シートが提供される。

(1) ポリイミド又はシリコーンゴムからなるマトリックスと、該マトリックス中に分散したキューブ型チタン酸ジルコン酸鉛単結晶粒子とからなり、該単結晶粒子の〔100〕面がシート面と平行に配向し、かつ該単結晶粒子がシート面の表裏を貫通していることを特徴とする圧電変換シート。

(2) 該単結晶粒子の割合が、シート中(50)～(90)体積%であることを特徴とする前記(1)に記載の圧電変換シート。

【0008】**【発明の実施の形態】**

本発明で用いたキューブ型 P Z T 単結晶粒子は、その単結晶キューブの 1 辺が $100\mu\text{m}$ 前後のものであり、酸化鉛フラックス法によって得られる公知の物質である。このキューブの各面は、 $[100]$ 面に対応する。

P Z T において、その $[\text{PbZrO}_3] / [\text{PbTiO}_3]$ のモル比は、 $(40/60) \sim (70/30)$ 、好ましくは $(52/48) \sim (60/40)$ である。

【0009】

本発明の圧電変換シートを製造するには、まず、P Z T 単結晶粒子を、熱硬化性を有する液状又は溶液状のポリイミド先駆体や液状又は溶液状のシリコーンゴム先駆体（以下、これらを高分子先駆体とも言う）に添加し、混合する。この混合物において、P Z T 単結晶粒子の割合は、 $(50) \sim (90)$ 体積%、好ましくは $(80) \sim (90)$ 体積%である。

【0010】

次に、この混合物を、図 1 (a) に示すように、表面平滑な基板、例えば、ガラス基板上に載置し、この混合物の上から、図 1 (b) に示すように、ローラー掛けをして、図 1 (c) に示すように、その基板上に P Z T 単結晶粒子が配向した液状シートを形成し、これを加熱して、該高分子先駆体を硬化させる。この場合の加熱温度は、その高分子先駆体の種類によって異なるが、通常、ポリイミド先駆体の場合、 $(150) \sim (270)^\circ\text{C}$ 、好ましくは $(200) \sim (250)^\circ\text{C}$ であり、シリコーンゴム先駆体の場合、 $(100) \sim (190)^\circ\text{C}$ 、好ましくは $(150) \sim (180)^\circ\text{C}$ である。

前記のようにして P Z T 単結晶粒子を含む高分子のシートを形成するときには、その P Z T 単結晶キューブ面は $\{100\}$ 面から構成されるので、P Z T 単結晶がその $[100]$ 軸をシート面に垂直にして配向化することになる。また、このローラー操作によってキューブの大きさと同じ厚さのシート、すなわち、P Z T 単結晶粒子が表裏を貫通したシートにすることができる。したがって、このシートは、1-3 型と呼ばれる複合型圧電変換体に分類される。ローラー掛けされたシートは、適当な条件下で乾燥及び加熱した後、基板から剥離される。

図 2 に前記のようにして得られた圧電変換シートの構造説明図を示す。

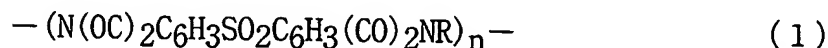
前記図 1 及び図 2 において、1 は高分子物質、2 はキューブ型 P Z T 単結晶粒子、3 は基板、4 はローラを示す。

【0011】

本発明で用いる液状又は溶液状のポリイミド先駆体は既に市販されているものである。このものは、通常、(200)～(250)℃に加熱すれば、硬化して固体状のポリイミドを与える。このポリイミド先駆体としては、常温で液状のものか溶液状のものであればよく、従来公知の各種のものが用いられる。このようなものには、ポリアミド酸溶液（このものは、加脱水させることによりポリイミドを与える）の他、縮合型のポリイミド前駆体及び付加反応型のポリイミド前駆体等がある。

本発明においては、特に、下記式 (1) で表される繰返し構造単位を有するポリイミド先駆体を好ましく用いることができる。

【化 1】



ただし、R はアリール基である。

【0012】

本発明で用いる液状又は溶液状のシリコーンゴム先駆体は既に市販されているものである。このものは、通常、(150)～(180)℃に加熱すれば、硬化して固体状のシリコーンゴムを与える。このシリコーンゴム先駆体としては、常温で液状のものか溶液状のものであればよく、従来公知の各種のものが用いられる。このようなものとしては、例えば、下記式 (2) で表される繰返し構造単位を有するものである。このシリコーンゴム先駆体には、触媒や架橋剤が配合される。

【化 2】



ただし、R はアルキル基、あるいはアリール基である。

【0013】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳述する。

【0014】

参考例 1

(キューブ型 P Z T 単結晶粒子の製造)

本発明においては、キューブ型 P Z T 単結晶粒子は、酸化鉛フラックス法を用いて製造される。この場合、P Z T セラミックスでは、菱面体相と正方晶相の相境界 (Morphotropic phase boundary、MPB、 $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3=52/48$) の組成において最も高い圧電変換性を示すことが知られているが、その組成では大きな単結晶粒子とすることが困難である。そこで、それよりも幾分大きな結晶粒子が得られるという意味で、合成単結晶の組成としては MPB 組成よりも僅か菱面体相よりの $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3=55/45$ の組成を選んだ。出発原料としては、市販の試薬特級クラスの PbO 、 ZrO_2 及び TiO_2 を用いた。

これらを PbO ：ペロブスカイト = 2：1 の比、すなわち $3\text{PbO} + 0.55\text{ZrO}_2 + 0.45\text{TiO}_2$ の組成に混合したものを 60 ml の白金ルツボに充填し、電気炉中、 $1150 \sim 1200^\circ\text{C}$ で 5 時間加熱することによって完全に溶解した後、 $2^\circ\text{C}/\text{時間}$ の速度で徐冷した。酢酸溶液で過剰分の PbO を溶解除去することによって P Z T 単結晶粒子を分離した。

図 3 は、得られた P Z T 単結晶粒子の SEM 写真である。

大きさが $100 \mu\text{m}$ 前後の比較的粒径の揃ったキューブ状の単結晶粒子が生成していることがわかる。これらの単結晶粒子は、X 線回折の結果、菱面体構造の P Z T であることが認められた。

【0015】

参考例 2

参考例 1 で得られた P Z T 単結晶粒子 (30) 体積部と液状ポリイミド (新日本理化株式会社製、商品名「リカコート SN-20」) (70) 体積部とを混合しものをガラス基板上でローラーにより圧延した。ローラーとしては、ローラーへのポリイミド混合物の付着を避けるため、テフロン (R) 棒を用いた。次に、これをガラス基板ごと 120°C で数時間乾燥し、ガラス基板からシートを剥離した。これによって、比較的柔軟なシートが得られる。

図 4 に、シートを真上から見た顕微鏡写真を示す。相当数の結晶粒子が四角い

面が上向きにして並んでいることが認められる。

図5は、シート面のX線回折図と、同じPZT単結晶を粉末にして撮ったX線回折図を比較したものである。両X線回折図の比較から明らかなように、シートではPZT単結晶粒子が $\{100\}$ 面に対して強く配向していることがわかる。この配向度を Lotgering 法と呼ばれる計算式によって見積もると、約90%に達することがわかった。

【0016】

実施例1

参考例2で得られたシートを250℃で加熱することによってポリイミド樹脂を高絶縁体化した後、ポリイミド樹脂に埋もれているPZT単結晶粒子をシート面から露出させるためにシート面を研磨した。次に、シートの両面に金スパッタを施すことによって電極付けを行ない、シートの誘電・圧電特性の評価を行なった。

図6に、印加電圧に対する誘電分極率の変化（DEループ）の測定結果を示す。DEループは強誘電体特有の形状を呈していることがわかる。しかし、強誘電体としての性能を表す指標である飽和分極及び残留分極は、それぞれ $9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及び $7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ といった具合であり、PZTセラミックスや薄膜のものと比べてかなり小さい。これは、すべてのPZT単結晶粒子がシート面に露出し、電極と接しているわけではないためであり、これを改善することによってさらに向上させることができると考えられる。いずれにしても、本発明手法によって得られる、PZT単結晶粒子とポリイミドとによる1-3型複合圧電変換シートは、強誘電体として機能することが明らかとなった。

図7に、印加電圧に対するシートの厚み方向の圧電歪みの関係を示す。この図から、印加電圧の増加とともに歪みが増加し、PZTセラミックスに特有のバタフライ型の歪み曲線が観測される。

【0017】

実施例2

参考例1で得られたPZT単結晶粒子（30）体積部と液状シリコーンゴム（株式会社 エイテック社製、商品名「HTV型液状シリコーン」）（70）体積

部を混合しものを参考例 2 及び実施例 1 と同様の方法を用いてシートを作成した。

図 8 に、このシートの印加電圧に対する誘電分極率の変化（D E ループ）の測定結果を示す。この図は、強誘電体としての正常な形状をなしており、シリコーンゴムによるコンポジットシートも圧電体として機能することがわかる。

【0018】

【発明の効果】

本発明は、以下の効果を奏する。

一般のセラミックスでは、構成結晶粒子がランダムな方向を向いているので、その物性値は、各結晶粒子の物性値の平均の値として得られるが、本発明による圧電変換シートは、キューブ状の P Z T 単結晶粒子を [100] 軸をシート面に垂直に配向させたものであるため、P Z T の物性値としては {100} 面固有の値を引き出すことができる。

【0019】

本発明による圧電変換シートでは、P Z T 単結晶粒子が菱面体構造であって、その [100] 軸がシート面に垂直に配向しているので、菱面体構造を有する $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ 系単結晶や配向性 P Z T 薄膜で成功したように、エンジニアードドメイン法を適用することによって大きな電気歪みが得られる可能性がある。これは、菱面体構造のペロブスカイトにおいて [100] 軸はまさにエンジニアードドメインを適用するのに最適な軸であるからである。

本発明による圧電変換シートは高分子との複合体であり、柔軟性があるため、多少のカーブを与えても何の問題もない。そのため、センサやアクチュエータとして用いる場合、カーブ表面を有する装置に貼付して用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の圧電変換シートの製造工程図を示す。

【図 2】

本発明の圧電変換シートの構造説明図である。

【図 3】

参考例 1 における酸化鉛フラックス法によって合成した P Z T 単結晶粒子の S E M 写真を示す。

【図 4】

参考例 2 のシートを真上から見た顕微鏡写真である。

【図 5】

参考例 2 におけるポリイミドを用いて作製したシート面の X 線回折図と、同じ P Z T 単結晶を粉末にして撮った X 線回折図とを比較したものである。

【図 6】

ポリイミドを用いて作製した本発明の圧電変換シートの印加電圧に対する誘電分極率の変化 (D E ループ) の測定結果を示す。

【図 7】

ポリイミドを用いて作製した本発明の圧電変換シートの印加電圧に対する厚み方向の圧電歪みの関係である。

【図 8】

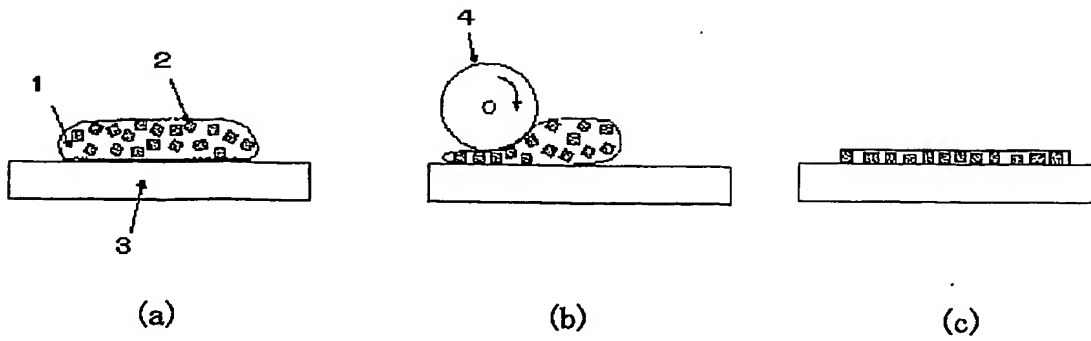
シリコーンゴムを用いて作製した本発明の圧電変換シートの印加電圧に対する誘電分極率の変化 (D E ループ) の測定結果を示す。

【符号の説明】

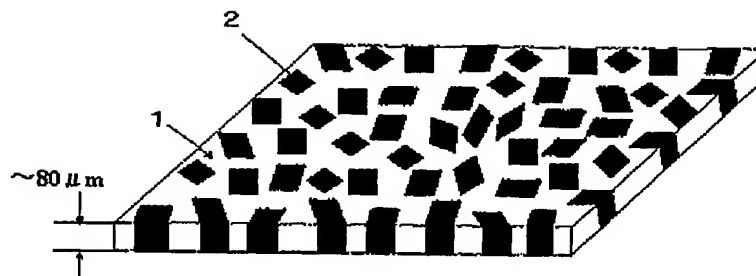
- 1 高分子物質 (ポリイミド又はシリコーンゴム)
- 2 P Z T 単結晶粒子
- 3 ガラス基板
- 4 ロール

【書類名】 図面

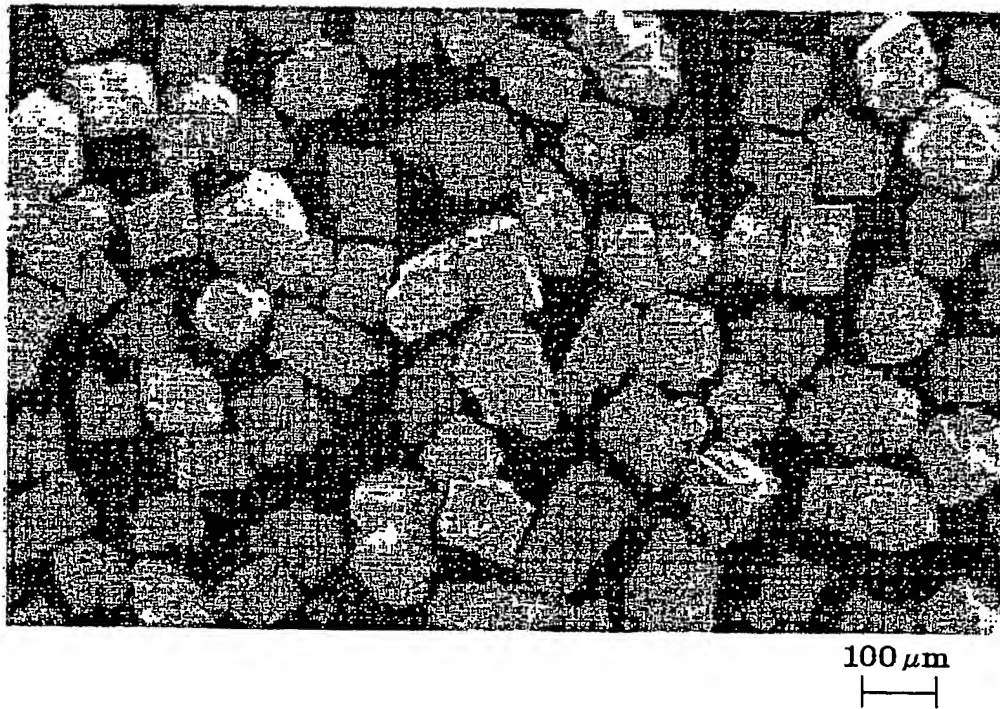
【図 1】



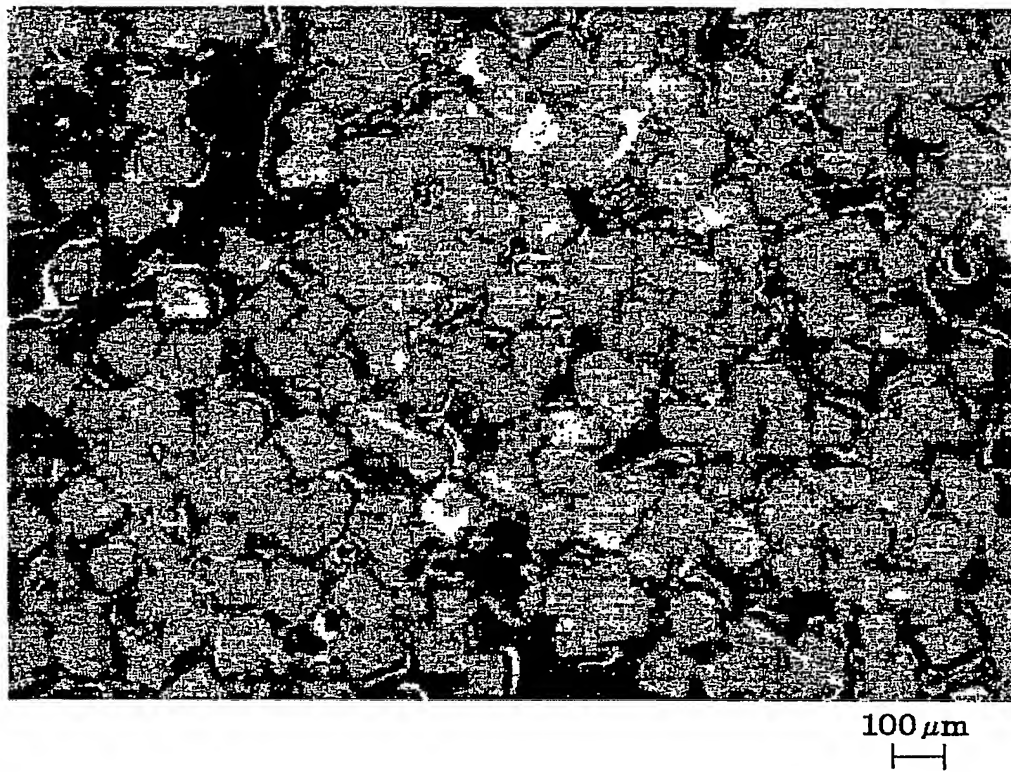
【図 2】



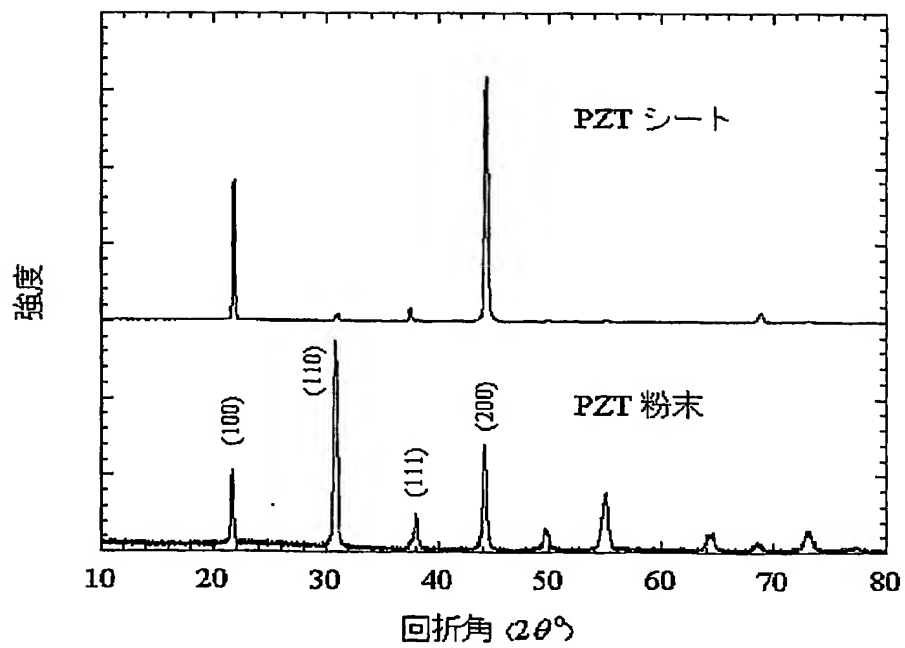
【図 3】



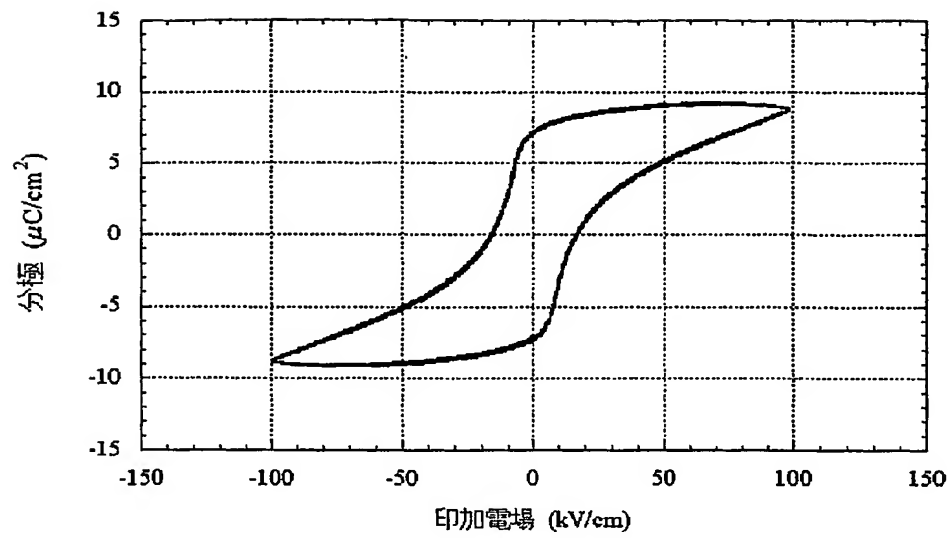
【図 4】



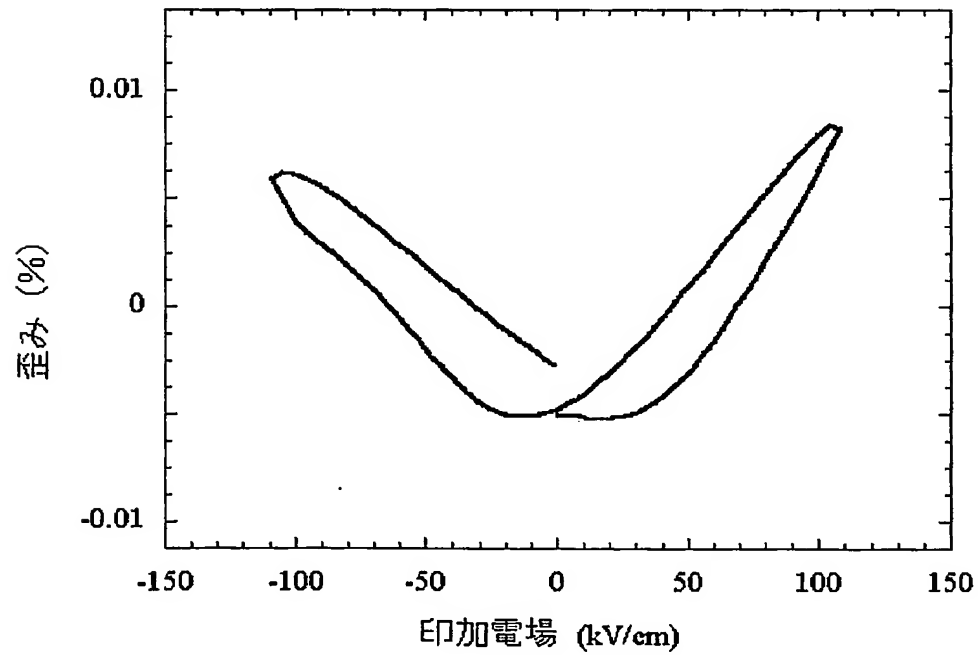
【図 5】



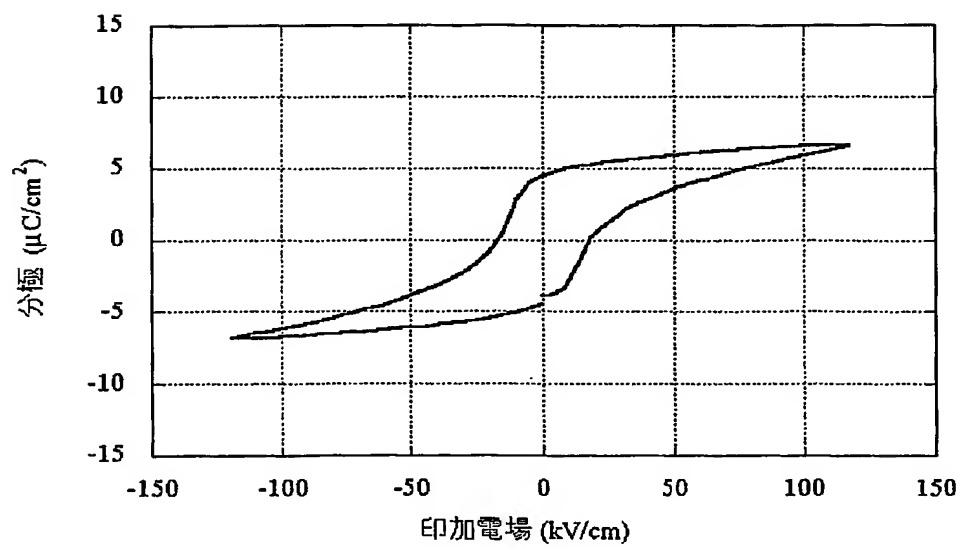
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 キューブ型チタン酸ジルコン酸鉛単結晶粒子を用いた圧電変換効率の高められた圧電変換シートを提供する。

【解決手段】 ポリイミド又はシリコーンゴムからなるマトリックスと、該マトリックス中に分散したキューブ型チタン酸ジルコン酸鉛単結晶粒子とからなり、該単結晶粒子の〔1 0 0〕面がシート面と平行に配向し、かつ該単結晶粒子がシート面の表裏を貫通していることを特徴とする圧電変換シート。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-368429
受付番号	50201927757
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年12月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月19日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-368429

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.